

ние усвояемой P_2O_5 – более 96 %. Мольное отношение CaO/P_2O_5 может варьироваться в пределах $1,9 \div 2,5$. Степень обесфторивания составляет 90 – 95 %, а остаточное содержание фтора в образцах менее 0,2 %.

Технико-экономические расчеты показывают, что комбинированное (механохимическое и термическое) воздействие позволяет снизить себестоимость производства КОФ \approx на 25-30 %.

Список использованных источников.

1. Андреев Н.В., Бродский А.А. Производство фосфорных удобрений. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. Калинин К.В. Фосфорные удобрения и их применение. – М.: Химия, 1967. – 238 с.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений. / под ред. Эвенчика С.Д., Бродского А.А. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

Аннотация

Материал представляет собой экспериментальные результаты и показывает значение предварительной механохимической активации на фосфоритсодержащие смеси в процессе получения комплексных удобрений и кормовых обесфторенных фосфатов.

Summary

The material represents experimental results and shows importance preliminary mechanochemical activation on phosphorus containing mix during reception of complex fertilisers and fodder without fluorine phosphates.

УДК 678.02

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД И ТЕХПРОЦЕССОВ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЗАЩИТНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

**А.В. Павлов, С.А. Вихарев,
Ф.Ф. Комаров, В.В. Григорьев**
ЗАО «АТВ – ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ», НИИ
прикладных физических проблем
им. А.Н.Севченко Белгосуниверситета

Взаимодействие лазерного излучения с полимерными материалами позволяет проводить структурную модификацию макромолекул и реализовать специфические свойства полимеров [1]. Так, с использованием азополимерных плёнок возможно получение поляризационно-селективных дифракционных оптических элементов [2]. Полимеры используются для записи элементов интегральной оптики, в частности, дифракционных решёток, что предполагает изменение показателей преломления полимерных слоёв при помощи лазера.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей возникновения и деградации наведённой анизотропии в плёнках сополимеров, содержащих в боковой цепи азохромофор, а также оценка изменения показателей преломления полимерных слоёв в процессе воздействия лазерного излучения.

Данные исследования позволили разработать защитную метку, содержащую латентное изображение, которая может быть использована для защиты всех видов документов, ценных бумаг, товаров и т.д. от подделок.

С целью получения полимерных материалов, пригодных для изучения явления наведённой анизотропии, нами были синтезированы сополимеры метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА) с фенилазофенилметакриламином (I). Формулы указанных соединений приведены на рис. 1.

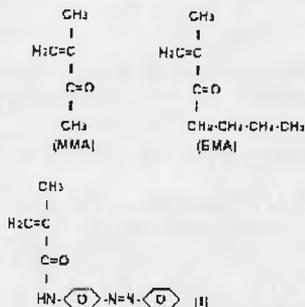


Рисунок 1 - Формулы метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА) с фенилазофенилметакриламином (I)

Соединение (I) было получено по методике [3], предложенной для синтеза N-арилметакриламидов. Радикальную сополимеризацию ММА и БМА с N-4-фенилазофенилметакриламином (I) проводили в растворе диоксана (50 об. %) при температуре 70 °С в присутствии азобисобутиронитрила. Содержание фенилазофенилметакриламида (I) в смеси мономеров составляло 5 вес. %

Полимерные плёнки формировали из растворов сополимеров в дихлорэтано методом полива и последующего равновесного испарения растворителя при комнатной температуре. Толщина плёнок составляла 20-50 мкм. Сушку плёнок осуществляли в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 3 часов. В качестве подложек использовали плоскопараллельные пластины из стекла марки К-8.

Облучение проводили лучом Ar-лазера (λ = 488 нм, мощность ~ 10мВт). Для тестирования наведённой анизотропии в процессе записи использовали He-Ne-лазер (λ = 633нм). Векторы поляризации записывающего и зондирующего лучей устанавливались под углом 45°. Оптическая схема для измерения значений наведённой анизотропии образцов изображена на рис.2.

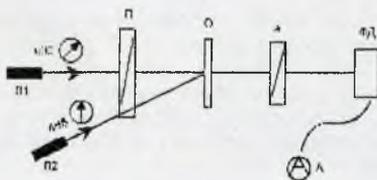


Рисунок 2 - Л1- He-Ne-лазер, Л2 – Ar-лазер, П – поляризатор, О – образец, а – анализатор, ФД - фотодиод, А – амперметр.

Изменение наведённой анизотропии фиксировали по изменению тока фотодиода. В процессе экспонирования плёнок синтезированных сополимеров лучом Ar-лазера было установлено, что на облученном участке плёнки формируется наведённая анизотропия.

тропия, причём кинетика этого процесса зависит от типа сополимера и мощности записывающего луча. Так, сополимеры на основе БМА и соединения (I) (БМА-I) характеризуются более низкой энергетикой записи по сравнению с сополимером ММА и соединением I.

При экспонировании БМА-1 лучом с мощностью более 4 мВт анизотропия участков плёнки не наблюдается, что, по-видимому, связано с локальным перегревом облучаемого участка. В случае сополимеров ММА и соединения(I) (ММА-I) наведение анизотропии слоя происходит эффективно при мощности луча порядка 6-8 мВт.

Наведённая анизотропия в слоях, образованных сополимерами БМА-1 уменьшается со временем, причём указанная деградация наблюдается при выдержке образцов как в темноте, так и при дневном освещении. Это свидетельствует о том, что для сополимеров данного типа преобладающее влияние оказывают процессы тепловой релаксации.

В случае сополимеров ММА-1 деградация наведённой анизотропии, сформированной в результате лазерного облучения, практически отсутствует в темноте при нормальной температуре окружающей среды. Однако нагревание слоёв при тех же условиях до температуры 100 °С приводит к полной потере наведённой анизотропии в течение 20 минут.

Нами была проведена оценка значений показателей преломления n участков плёнок сополимеров в процессе воздействия лазерного луча. Было установлено, что максимальные величины изменения показателя преломления (Δn) в облученных зонах для слоёв сополимеров ММА-1 составляли $\Delta n \sim 7 \cdot 10^{-3}$, а для сополимеров БМА-1 - $\Delta n \sim 4 \cdot 10^{-3}$.

Можно предположить, что высокие значения Δn обусловлены изменением ориентации макромолекул в результате цис-транс-изомеризации (-N=N-) – группы под действием поляризованного излучения лазера. Под влиянием азохромофора макромолекулярные цепи выстраиваются в определённом порядке именно благодаря расположению азогрупп в боковой цепи макромолекул. Это подтверждает эксперимент по введению азокрасителя (метилового оранжевого) в полимерную матрицу (полиметилметакрилат). Облучение данной системы лазером при мощности до 8 мВт не приводит к сколько-нибудь заметной анизотропии плёнки.

Кратко остановимся на физико-химических свойствах изученных сополимеров для объяснения их специфических свойств. Так, наведенная анизотропия в слоях сополимеров БМА-I достаточно быстро деградирует не только при дневном свете, но и в темноте. Это обусловлено низкой температурой стеклования ($T_g \sim 36$ °С) из-за наличия в боковой цепи сополимеров длинного радикала $-C_4H_9$, что приводит к повышенной гибкости и подвижности сегментов макромолекул, а, в конечном итоге, к разориентации цепи. Этому способствует также увеличение температурны. В то же время, жёсткоцепная структура сополимеров ММА-I ($T_g \sim 100$ °С) препятствует разориентации макромолекулярных цепей, делает анизотропную структуру устойчивой к воздействию дневного света и температурного фактора.

Установлено, что выдержка ориентированных плёнок сополимеров ММА-I на рассеянном дневном свете приводит к снижению наведённой анизотропии на 60-80 % от исходного значения в течение 30 дней. Следует отметить, что высокие значения Δn для изученных полимерных слоёв позволяют предположить их использования для изготовления элементов интегральной оптики, частности, фазовых дифракционных решёток с высокой дифракционной эффективностью.

Для записи голографической дифракционной решетки и одновременного контроля за данным процессом предложена схема, изображенная на рис.3. Источником для записи дифракционной решетки служил Ar лазер, излучение которого (длина волны излучения $\lambda = 4880$ Å) делилось поляризационным делителем ПД, на два луча, которые, проходя через систему оптических элементов, встречались на регистрирующей среде. Полуволновая пластина $\frac{1}{2}\lambda_1$ служила для уравнивания интенсивностей пучков, а $\frac{1}{2}\lambda_2$

позволяла получить световые пучки заданной поляризации, коллиматоры K_1 и K_2 формировали опорные пучки выбранного размера.

В качестве регистрирующей среды были предложены синтезированные нами сополимеры ММА и БМА с соединением (I). Пленки сополимеров ММА-I и БМА-I отливали из растворов в хлороформе с последующим равновесным испарением растворителя при комнатной температуре. Перед экспонированием слои высушивали при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Толщина слоев варьировалась от 30 до 150 мкм. В качестве подложек использовали плоскопараллельные пластины из стекла марки К-8.

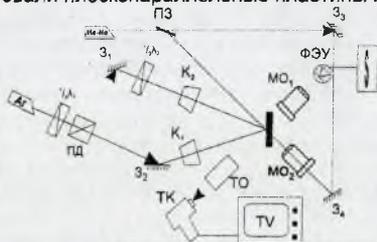


Рисунок 3 - Схема для записи голографической дифракционной решетки и одновременного контроля за процессом записи.

Схема контроля за записью дифракционной решетки включала в себя He-Ne лазер (длина волны излучения $\lambda = 6328\text{ \AA}$), который не влиял на процесс записи решетки. Кроме этого использовались делительное полупрозрачное зеркало ПЗ, фотоприемное устройство (ФЭУ-86) с самописцем, что позволяло регистрировать зависимость интенсивности дифрагированного луча от времени экспонирования.

В схему контроля также включены зеркала Z_3 и Z_4 , микрообъективы MO_1 и MO_2 , телеобъектив ТО, телекамера ТК и телевизор TV, рассмотрение участия которых выходят за рамки данной статьи. Установка, изображенная на рис.3, позволяет проводить облучение слоев сополимеров при различной мощности и ориентации векторов поляризации записывающих лучей. Рассмотрим влияние этих факторов на формирование в пленках фазовых дифракционных решеток и их эффективность в зависимости от состава и структуры исследуемых сополимеров.

Для слоев, образованных сополимерами БМА-I, запись лучами с одинаковой поляризацией и суммарной мощностью до 7 мВт позволила сформировать решетки с дифракционной эффективностью (ДЭ) до 10 %, при этом время выхода решетки на максимальную эффективность составило 30-60 сек в зависимости от толщины слоя. Если запись проводится лучами с взаимно перпендикулярной поляризацией записывающих лучей, то при суммарной мощности записывающих световых пучков порядка 4 мВт ДЭ решетки возрастает до 50-70 %. При этом время выхода на максимальную ДЭ составляет 1-5 минут. Для данного случая повышение мощности записывающих лучей до 7 мВт приводит к формированию решеток со значениями ДЭ 30-40% в течение 10 сек, однако затем эти значения резко падают до 3-7 %.

Для указанных сополимеров БМА-I было установлено, что после формирования в их слоях дифракционных решеток с ДЭ более 20%, наблюдается деградация решеток как в темноте, так и на свету. Например, снижение ДЭ за 24 часа при выдержке в темноте достигало 30-50% от исходного значения, тогда как на рассеянном свете за то же время решетки деградируют практически полностью. Следует отметить, что в слоях, полученных на основе БМА-I, возможно многократное обратимое формирование дифракционных решеток. В аналогичных условиях проведены эксперименты с использованием слоев на основе сополимеров ММА-I. При этом было установлено, что в том случае, когда засветка производится с использованием лучей с одинаковой поляризацией, формируются фазовые дифракционные решетки с ДЭ порядка 10-15 % при суммарной мощности записывающих лучей до 7 мВт. При этом время выхода на макси-

мальную эффективность составляло от 2 до 5 минут в зависимости от толщины слоя. Изменение поляризации записывающих лучей на взаимно ортогональную приводит к формированию фазовых решеток, имеющих значения ДЭ до 50-90 % в зависимости от толщины полимерного слоя. От этого параметра, а также от мощности записывающих лучей, зависит и скорость записи дифракционной решетки. При росте этих двух величин увеличивается и скорость записи. Установлено, что после формирования дифракционных решеток, выдержка их в темноте практически не влияла на значения их ДЭ. При выдержке на рассеянном свете ДЭ падала до величин 10-15 % за период 30-40 %. Как и для сополимеров БМА-I, для слоев на основе сополимеров ММА-I возможно многократно записывать и стирать дифракционные решетки.

Наблюдаемые различия в поведении слоев на основе БМА-I и ММА-I при взаимодействии с лазерным излучением объясняются, на наш взгляд, их разными физико-химическими свойствами, связанными со строением макромолекул. Жесткоцепная структура сополимера ММА-I (температура стеклования $T_g \sim 100^\circ\text{C}$), а следовательно, и более высокая термоустойчивость по сравнению с сополимерами БМА-I, имеющими гибкоцепную структуру ($T_g \sim 36^\circ\text{C}$), позволяет формировать весьма устойчивые фазовые дифракционные решетки с эффективностью до 95 %. Это соответствует изменению показателей преломления (Δn) для соседних элементов решетки на полимерном слое до значений $\Delta n \sim 10^{-2}$. Столь высокие значения Δn , по-видимому, обусловлены разной ориентацией основных цепей макромолекул сополимеров в зависимости от направления поляризации записывающих лучей. Это подтверждается также и зафиксированным изменением характера растворимости участков полимерных слоев. Так, при воздействии на экспонированный полимерный слой ММА-I сложного растворителя (смесь дихлорэтана с изопропанолом 1:1) с последующей смывкой метанолом и сушкой горячим воздухом проявлялась рельефная дифракционная решетка с глубиной рельефа $\sim 0.8 - 1.0$ мкм и ДЭ ~ 97 %.

Результаты проведенных исследований показали возможность создавать невидимые глазу изображения, которые можно визуализировать только через поляроидное стекло или пленку. Создан технологический процесс, позволяющий помимо постоянной знаковой и графической информации, вводить в защитные знаки переменную информацию, такую как нумерация, штриховые и двумерные точечные коды. Совмещение поляризационного латентного изображения с голограммой в едином продукте позволило создать защитную метку, не имеющую аналогов в мире. Основное преимущество латентных изображений, по сравнению с другими элементами защиты, основано на простоте, оперативности и дешевизне проверки подлинности защищенных документов.

Список использованных источников.

1. Stein R.S., Wilkes, in Structure and Properties of Oriental Polymers. – London. 1975.
2. Roberts J.E. // Polym. Adv. Technol – 2000 -. // - #8-12 – P.570.
3. Patai S', Bentov M., Reichmann M.E. // J. Amer. Chem. 80с. – 1952 - #2 – P.845.

Аннотация

Взаимодействие лазерного излучения с полимерными материалами позволяет проводить структурную модификацию макромолекул и реализовать специфические свойства полимеров. В работе представлены результаты исследования особенностей возникновения и деградации наведённой анизотропии в плёнках сополимеров, содержащих в боковой цепи азохромофор, а также оценка изменения показателей преломления полимерных слоёв в процессе воздействия лазерного излучения.

Данные исследования позволили разработать защитную метку, содержащую латентное изображение, которая может быть использована для защиты всех видов документов, ценных бумаг, товаров и т.д. от подделок.

Создан технологический процесс, позволяющий помимо постоянной знаковой и графической информации, вводить в защитные знаки переменную информацию, такую как нумерация, штриховые и двухмерные точечные коды. Совмещение поляризационного латентного изображения с голограммой в едином продукте позволило создать защитную метку, не имеющую аналогов в мире. Основное преимущество латентных изображений, по сравнению с другими элементами защиты, основано на простоте, оперативности и дешевизне проверки подлинности защищенных документов.

Summary

The interaction of laser radiation with polymeric materials allows to carry out structural updating macromolecules and to realize specific properties of polymers. In work the results of research of features of occurrence and degradation induced anisotropy anisotropies in плёнках сополимеров, containing in a lateral circuit azochomofor, and also rating of change of parameters of refraction of polymeric layers are submitted during influence of laser radiation.

The given researches have allowed to develop a protective label containing the latent image, which can be used for protection of all kinds of the documents valuable papers, goods etc. from fakes.

The technological process allowing besides the constant sign and graphic information is created to enter into protective marks the variable information, such as numbering, shaped and двухмерные dot codes. The overlapping of the polarizing latent image with the hologram in a uniform product has allowed to create a protective label which is not having of analogues in the world. The basic advantage of the latent images, in comparison with other elements of protection, is based on simplicity, efficiency and cheapness of authentication of the protected documents.

УДК 621.792

ОЦЕНКА СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДГЕЗИИ В ЛИТЬЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

П.С. Карабанов, Г.А. Бороздина

*Новосибирский технологический институт
Московского государственного университета
дизайна и технологий*

Весь комплекс адгезионных явлений, возникающих при образовании литевых соединений, можно рассматривать как результат проявления специфической и механической адгезии. Однако наиболее обоснованными являются представления об определяющей роли в адгезии химической природы контактирующих материалов, т.е. типа и количества функциональных групп на поверхности адгезива и субстрата и их способности к взаимодействию.

Следовательно, прогнозирование прочности литьевого крепления невозможно без знания вклада специфической адгезии в прочность литевых соединений. Без этих данных затрудняется анализ другого важного фактора - поверхностной структуры, которая при одинаковой химической природе может существенно различаться в различных материалах верха.

В связи со сложностью явления адгезии, отсутствием единого подхода к методам оценки адгезионной прочности и трактовки экспериментальных данных, закономерности специфической адгезии могут быть получены при феноменологическом подходе к проблеме. В такой постановке и рассматривается задача оценки специфической адгезии в литевых соединениях.